



Marzena PÓŁKA, Waldemar JASKÓŁOWSKI

Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Zakład Spalania i Teorii Pożarów

Zagrożenia toksyczne powstałe podczas eksploatacji kabli elektroenergetycznych w warunkach pożarowych

Streszczenie. Dane opublikowane w światowym piśmiennictwie pożarniczym, jednoznacznie wskazują, że 60-80% ludzi ginie w wyniku oddziaływania gazów pożarowych i dymu. Celem niniejszego artykułu jest chemiczna analiza ilościowa emisji toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania powstałych podczas spalania izolacji kabli zgodnie z PN-88/B-02855.

Abstract. (Toxic hazard generated during exploitation of electric power cables in fire condition). Statistical studies of fires in the entire world show that approximately 60-80% fire fatalities are due to fire effluents - toxic gasses and smoke. The main aim of this paper is the quantitative chemical analysis of the emission of thermal and combustion toxic products of insulation of cables have been studied by polish standard PN- 88/B-02855.

Słowa kluczowe: toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania, kable.

Keywords: toxicity of thermal and combustion toxic products, cables.

Wstęp

Urządzenia i instalacje elektroenergetyczne często występują w przemyśle, budownictwie mieszkaniowym i użyteczności publicznej, co powoduje, że częstotliwość pożarów tych urządzeń względnie powstawanie pożarów od elektrycznych, przemysłowych inicjatorów jest bardzo duża. Zagrożenie pożarowe spowodowane stosowaniem materiałów z izolacji kabli elektrycznych zwykle nie polega na znaczącym udziale w bilansie cieplnym pożaru, lecz na możliwości rozprzestrzeniania pożaru w budynku i przyspieszeniu rozwoju pożaru oraz wynika z toksycznych i korozyjnych skutków działania produktów rozkładu termicznego i spalania na organizmy żywe czy urządzenia. Wynika to stąd, że kable mogą przebiegać przez wiele pomieszczeń, obejmować znaczne długości, gdyż pożar może przemieścić się między kondygnacjami. Nawet przy utrudnionym dostępie powietrza może nastąpić jego rozprzestrzenianie przez łatwopalną izolację pomiędzy ścianami na skutek spalania bezpłomieniowego (tlenia).

Analiza danych opublikowanych w literaturze przedmiotu jednoznacznie wskazuje, że problem toksyczności środowiska pożaru, ze względu na zasięg skutków stał się w ostatnich latach, zasadniczym elementem w doborze materiałów stosowanych szczególnie w budynkach użyteczności publicznej. Wynika to zapewne z faktu, że w wielu obiektach coraz częściej mają zastosowanie tworzywa syntetyczne nie modyfikowane i modyfikowane przeciwnie, których produkty rozkładu termicznego są bardzo toksyczne, intensywnie dymiące, szybko rozprzestrzeniające ogień, co sukcesywnie zwiększa powierzchnię spalania i pożaru.

Celem niniejszego referatu jest analiza toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania powstałych podczas spalania izolacji kabli wykonanych z polietylenu i poli(chloru winylu). W pracy wyznaczono wartości emisji właściwej głównych produktów fazy gazowej uzyskanej z izolacji wybranych kabli, zgodnie z PN-88/B-02855,

Zakres pracy dotyczył analizy stężeń produktów - tlenku i ditlenku węgla oraz w przypadku PVC chlorowodoru, powstałych w temperaturach 450°C, 550°C i 750°C. Uzyskane wyniki pozwoliły na sklasyfikowanie własności toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania analizowanych materiałów na podstawie wartości wskaźnika toksykometrycznego.

Rozpoznanie literaturowe tematu. Zagadnienia podstawowe

Toksycznością produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów zastosowanych do izolacji kabli elektrycznych zajmuje się wiele placówek naukowo-badawczych [1-7]. Pytaniem zasadniczym w badaniach jest: jak warunki rozkładu istniejące w pożarze tzn. wysokość temperatury i szybkość ogrzewania się materiału wpływają na skład fazy lotnej i jaki składnik fazy lotnej dominuje w oddziaływaniu toksycznym na człowieka.

W chwili obecnej na świecie do badań toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania tworzących się podczas pożarów, wykonuje się cztery typy testów: analityczne, biologiczne, biologiczno-analityczne i obliczeniowe. Ze względu na koszty eksperymentów testy biologiczne i biologiczno-analityczne stosuje się bardzo rzadko. Również metody analityczne, wymagające wykorzystania wielu eksperymentalnych, kosztownych metod stosowane są w wyjątkowych wypadkach. Najczęściej do oceny toksyczności środowiska pożaru stosuje się testy obliczeniowe. W testach tych do oceny toksyczności środowiska pożarowego wykorzystuje się wstępnie wyznaczone dane w odniesieniu do: termodynamiki pożaru (wielkość ekspozycji cieplnej), objętości fazy lotnej tworzącej się w wyniku rozkładu termicznego i spalania, składu jakościowo-ilościowego fazy lotnej, założonego czasu ekspozycji człowieka na daną toksynę, najwyższych dopuszczalnych stężeń poszczególnych składników fazy lotnej. W wyniku uzyskanych danych opracowuje się tzw. „profil toksykologiczny”, który jest podstawą szacunkowej oceny toksyczności środowiska pożarowego. Działanie substancji trujących na organizmy żywe zależy od wielu czynników takich jak: rodzaj substancji toksycznej, drogi przenikania toksyny do organizmu, dawki, własności fizyko-chemicznych, przemian, jakim ulegają w organizmie oraz podatności organizmu na zatrucie.

Do oceny toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów poliestrowych, stosuje się m.in. metody: DIN 53436 (Deutsches Institut für Normung), FAA (Federal Aviation Administration), NASA-USF (US-University of San Francisco), NBS (National Bureau of Standards), ISO5660 (International Organization for Standardization) oraz w Polsce metodę opisaną w normie PN-88/B-02855 [8].

Opis materiału badawczego

Do badań toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania wykorzystano izolacje kabli wykonane z usieciowanego polietyleny oraz z poli(chlorku winylu) o określonym składzie pierwiastkowym (tab. 1).

Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej badanych izolacji

Badany materiał	Średnia zawartość badanych pierwiastków [%wag.]		
	%C	%H	%Cl
Polietylen usieciowany (materiał 1)	37,88	8,62	brak
Polietylen (materiał 2)	28,65	7,74	brak
Polietylen usieciowany (materiał 2)	27,81	7,53	brak
Izolacja z poli(chlorku winylu)	39,03	5,96	24,96

Opis metody badania wydzielenia toksycznych produktów rozkładu i spalania materiałów w/g PN-88/B-02855

Zasada metody polega na ilościowym, chemicznym, wybiórczym oznaczeniu toksycznych gazów – tylko tych, które w głównym stopniu są odpowiedzialne za wypadki śmiertelne podczas pożarów. Badanie umożliwia oznaczenie ilości CO, CO₂, HCl, NO_x, HCN, SO₂, w zależności od składu chemicznego materiału badanego. W metodzie tej wyniki podaje się w jednostkach emisji właściwej (E, [g/g] – masa danego produktu powstająca z jednostki masy wyjściowej próbki w danych warunkach badania). Przez połączenie ww. wyników z wartościami stężeń granicznych otrzymuje się wskaźniki toksykometryczne (W_{LC50} , W_{LC50M} , W_{LC50SM}).

Definicje wskaźników toksykometrycznych:

– wskaźnik toksykometryczny W_{LC50} [g/m³] – masa danego materiału, którego rozkład lub spalanie w warunkach badania wytwarza graniczne stężenia toksycznego danego produktu rozkładu lub spalania.

$$(1) \quad W_{LC50} = \frac{LC_{50}}{E}$$

gdzie: LC_{50} [g/m³] – graniczne stężenie danego produktu rozkładu termicznego, powodując śmierć 50% populacji przy 30 minutowej ekspozycji; E – emisja właściwa [g/g] (średnia arytmetyczna wartości emisji właściwej co najmniej z dwóch badań).

– wskaźnik toksykometryczny W_{LC50M} [g/m³] – wypadkowa wskaźnika W_{LC50} poszczególnych produktów rozkładu i spalania dla danej temperatury, wyznaczona według wzoru:

$$(2) \quad \frac{1}{W_{LC50M}} = \sum \frac{1}{W_{LC50}}$$

gdzie: n – ilość oznaczonych produktów

– wskaźnik toksykometryczny W_{LC50SM} [g/m³] – średnia arytmetyczna wskaźników W_{LC50M} z poszczególnych temperatur (450°C, 550°C, 750°C). Wskaźnik W_{LC50SM} służy do klasyfikacji materiałów.

$$(3) \quad W_{LC50SM} = 1/3(W_{LC50M.450C} + W_{LC50M.550M} + W_{LC50M.750C})$$

Produkty rozkładu termicznego i spalania według PN-88/B-02855 klasyfikuje się do odpowiednich grup według kryteriów przedstawionych w tabeli 2.

Tabela 2. Własności toksyczne produktów rozkładu i spalania materiałów

W_{LC50SM}	Własności toksyczne produktów rozkładu i spalania materiałów
≤ 15	Bardzo toksyczne
>15, ≤ 40	Toksyczne
> 40	Umiarkowanie toksyczne

Wyniki badań

Wyniki badań emisji średniej właściwej tlenku, ditlenku węgla, wskaźników W_{LC50} , W_{LC50M} , W_{LC50SM} badanych materiałów z izolacji kabli przedstawiono w tabelach 3 i 4. Zbiorczą klasyfikację toksycznych produktów rozkładu i spalania badanych materiałów przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 3 Wartości średnie emisji właściwych produktów rozkładu i spalania

Nazwa materiału	Temperatura rozkładu [°C]	Średnia emisja właściwa produktów rozkładu termicznego i spalania [g/g]		
		CO	CO ₂	HCl
Polietylen usieciowany (materiał 1)	450	0,04	0,01	-
	550	0,105	0,382	-
	750	0,008	1,395	-
Polietylen usieciowany (materiał 2)	450	0,089	0,109	-
	550	0,118	0,182	-
	750	0,02	0,989	-
Polietylen usieciowany (materiał 3)	450	0,065	0,083	-
	550	0,122	0,194	-
	750	0,022	1,011	-
Poli(chlorek winylu)	450	0,023	0,019	0,6651
	550	0,047	0,181	0,5688
	750	0,237	1,22	0,5308

Omówienie wyników badań

Dane eksperymentalne charakteryzujące właściwości toksyczne produktów rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów wskazują jednoznacznie, który z badanych materiałów stwarza większe zagrożenie ze względu na toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania w środowisku pożarowym.

Izolacja kabla wykonana z badanego poli(chlorku winylu) zawierająca prawie 25% pierwiastkowego chloru w analizowanych ekspozycjach cieplnych wytworzyła zdecydowanie największe zagrożenie z powodu wydzielenia drażniącego chlorowodoru. Dla tego materiału uzyskano najmniejszą wartość wskaźnika toksykometrycznego, ok. 25 razy mniejszą w stosunku do wartości wskaźników toksykometrycznych uzyskanych z badanych izolacji kabli z polietylenów usieciowanych.

Profil toksykologiczny zmian stężeń CO i CO₂ w fazie lotnej w funkcji temperatury wskazuje, że im wyższa temperatura tym wyższe stężenia CO₂, a niższe CO. W przypadku poli(chlorku winylu) uzyskane dane wskazują, że wykorzystanie go do izolacji znacznie zwiększa zagrożenie spowodowane toksycznością tlenku i ditlenku węgla i HCl w fazie lotnej w stosunku do pozostałych badanych izolacji.

Tabela 4. Wartości wskaźników toksykometrycznych badanych izolacji

Wartości wskaźników toksykometrycznych polietylenu usieciowanego (materiał 1)					
Temperatura rozkładu [°C]	W _{LC50} [g/m ³]		W _{LC50M} [g/m ³]	W _{LC50SM} [g/m ³]	
	CO	CO ₂			
450	93,75	19997,09	93,30	78,50	
550	35,80	514,21	33,50		
750	480,00	140,76	108,80		
Wartości wskaźników toksykometrycznych polietylenu usieciowanego (materiał 2)					
Temperatura rozkładu [°C]	W _{LC50} [g/m ³]		W _{LC50M} [g/m ³]	W _{LC50SM} [g/m ³]	
	CO	CO ₂			
450	42,28	1794,13	41,30	56,20	
550	31,81	1079,71	30,90		
750	187,26	198,52	96,40		
Wartości wskaźników toksykometrycznych polietylenu usieciowanego (materiał 3)					
Temperatura rozkładu [°C]	W _{LC50} [g/m ³]		W _{LC50M} [g/m ³]	W _{LC50SM} [g/m ³]	
	CO	CO ₂			
450	57,26	2364,19	55,90	59,00	
550	30,82	1011,44	29,90		
750	171,74	194,30	91,20		
Wartości wskaźników toksykometrycznych poli(chloroku winylu)					
Temperatura rozkładu [°C]	W _{LC50} [g/m ³]			W _{LC50M} [g/m ³]	W _{LC50SM} [g/m ³]
	CO	CO ₂	HCl		
450	160,54	10211,28	1,50	1,5	1,60
550	79,43	1082,14	1,76	1,70	
750	15,83	160,94	1,88	1,70	

Podsumowanie

Uwzględniając dane statystyczne dotyczące przyczyn wypadków śmiertelnych podczas pożarów, znajomość właściwości toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania tworzyw stanowi jeden z istotnych czynników bezpieczeństwa użytkowników danego obiektu w czasie pożaru. Niestety poza oczywistymi korzyściami z eksploatacji różnych niepalnych technologicznie materiałów, szczególnie w zakresie wydłużenia czasów do zapoczątkowania reakcji spalania i w konsekwencji bezpieczniejszej ewakuacji ludzi, modyfikacja przeciwożniowa może również zwiększyć zagrożenie toksyczne.

Tabela 5. Zbiorcza klasyfikacja toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów

Rodzaj materiału	Wskaźnik toksykometryczny W _{LC50SM}	Klasyfikacja produktów rozkładu termicznego i spalania
Polietylen usieciowany (materiał 1)	78,50	umiarkowane toksycznie
Polietylen usieciowany (materiał 2)	56,20	umiarkowane toksycznie
Polietylen usieciowany (materiał 3)	59,00	umiarkowane toksycznie
poli(chlorek winylu)	1,60	bardzo toksyczne

Problem otrzymywania tworzyw niepalnych o dobrych cechach pożarowych nie jest prosty z wielu przyczyn. W Polsce do chwili obecnej przemysł chemiczny mimo podejmowania szeregu prób nie opracował technologii otrzymywania materiałów spełniających różnorodne wymagania ochrony przeciwpożarowej. Powszechna sytuacja wynika zapewne z faktu, że materiał poza odpowiednimi cechami pożarowymi przede wszystkim musi spełniać wymagania użytkowe, dla których został wyprodukowany. Przykładowo materiał izolacyjny musi mieć przede wszystkim małe przewodnictwo cieplne, a niska wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego powoduje z reguły większą podatność do samozapłonu i zapłonu. W prowadzonych w Polsce badaniach zagrożeń pożarowo-toksycznych środowiska pożarowego do szacowania tych zagrożeń, stosuje się różne metody, w wyniku których otrzymuje się wyniki nieporównywalne, trudne do praktycznego wykorzystania. Stąd często trudna jest interpretacja jakościowa uzyskanych wyników powstałych zagrożeń toksycznych.

Przeprowadzona analiza porównawcza stężeń tlenu i ditlenku węgla w fazie lotnej powstałych w czasie rozkładu termicznego badanych izolacji, wykonanych z polietylenów usieciowanych wskazuje, że zastosowane materiały nie zmieniają w sposób istotny powstałych zagrożeń, ponieważ klasyfikacja zgodna z Polską Normą PN-88/B-02855 produktów rozkładu termicznego i spalania badanych polietylenów pozostaje taka sama – „umiarkowanie toksyczne”. Oznacza to, że badane izolacje z wyjątkiem izolacji z poli(chloroku winylu) mogą być stosowane zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Infrastruktury [9] z dnia 12 kwietnia 2002r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie jako elementy wykończenia wnętrz i wyposażenia stałego w strefach pożarowych należących do kategorii zagrożenia ludzi: ZL I, ZL II, ZL III i ZL V.

LITERATURA

- [1] SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, National Fire Protection Association, 2001r.
- [2] G. Noll, M. S. Hildebrand, J. G. Yvorra, Hazardous materials. Managing the incident, Fire Protection Publications Oklahoma State University, Oklahoma 1995r.
- [3] B.F. Clarke, Fire death, causes and strategies for control technomic, Lancaster, 1984.
- [4] P.G. Edgerley, *Fire and Mater* 1982, 6, 2.
- [5] M. Pofit-Szczepańska, M. Półka, Oddziaływanie produktów spalania na ludzi w różnych fazach pożaru, Sympozjum SITP, Zakopane 2004r.
- [6] M. Skaźnik, Zagrożenia toksyczne dymów i gazów pożarowych, *Ochrona Przeciwpożarowa*, 2005, nr 3, str. 4
- [7] W. Xiao, P. He, G. Hu, B. He, Study on the flame-retardance and thermal stability, *Journal of Fire Sciences*, 2001, vol. 19, nr 5, 13
- [8] PN-88/B-02855, Ochrona przeciwpożarowa budynków. Metoda badania wydzielania toksycznych produktów rozkładu i spalania materiałów
- [9] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dn.12 kwietnia 2002r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz. U. nr 75, poz. 690).

Autorzy: mł. bryg. dr Marzena Półka, mł. bryg. dr inż. Waldemar Jaskółowski Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Zakład Spalania i Teorii Pożarów, ul. Słowackiego 52/54 Warszawa 01-629, E-mail: mpolka@sgsp.edu.pl; wjaskolowski@sgsp.edu.pl;